

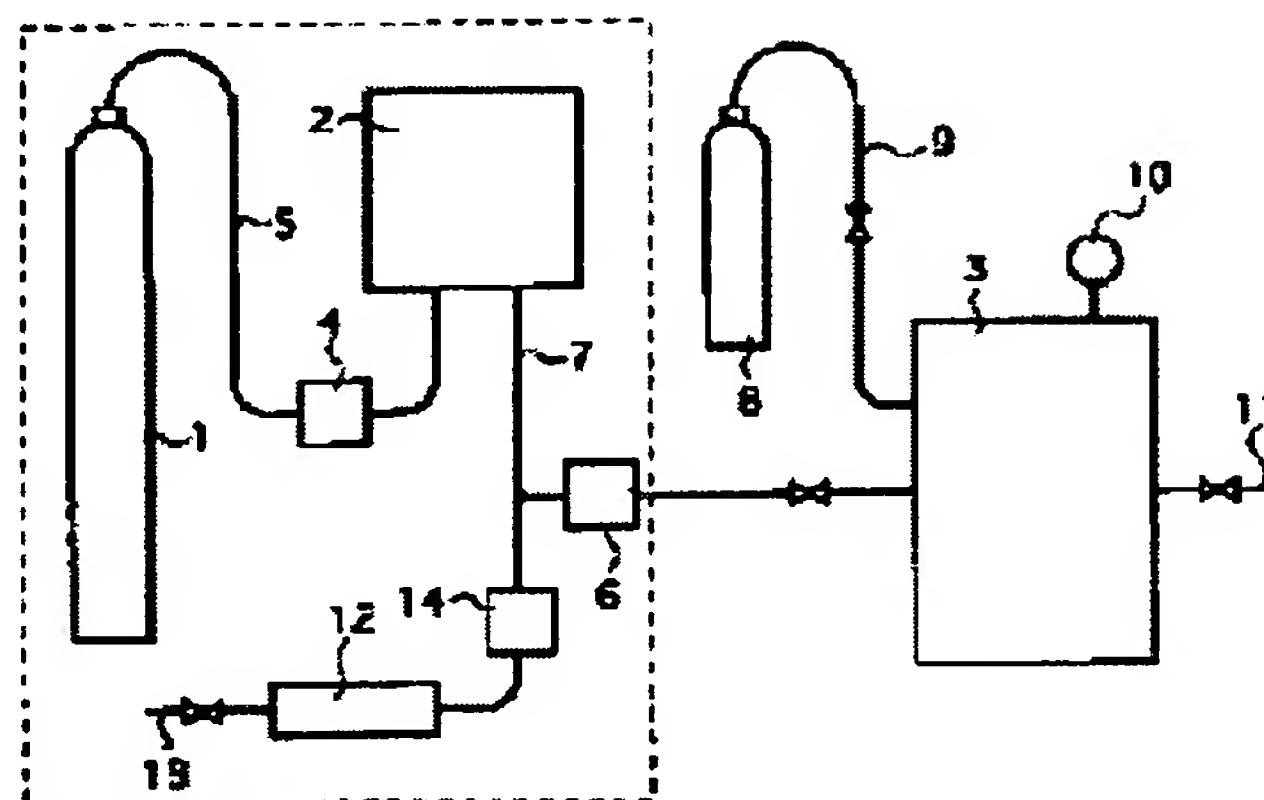
IIS(2)

**PRODUCTION OF THIN FILM****Publication number:** JP2001073116**Publication date:** 2001-03-21**Inventor:** SHIGESATO YUZO; NAGAKURA MASAOKI; SUZUKI SUSUMU**Applicant:** MITSUBISHI HEAVY IND LTD; NUCLEAR DEV CORP; ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- International:** C01B13/11; C01B21/06; C01G23/04; C23C14/08; C23C14/34; C01B13/11; C01B21/00; C01G23/00; C23C14/08; C23C14/34; (IPC1-7): C23C14/08; C01B13/11; C01B21/06; C01G23/04; C23C14/34**- european:****Application number:** JP19990246960 19990901**Priority number(s):** JP19990246960 19990901

Report a data error here

**Abstract of JP2001073116**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a thin film which exhibits high photocatalyst activity, has excellent scratching resistance and has a uniform film thickness by using a material target essentially consisting of Ti and executing a reactive DC sputtering method in an oxidizing atmosphere containing ozone of a specific partial pressure. **SOLUTION:** A gaseous mixture composed of oxygen and 1 to 15% inert gas is supplied from a gas supply device 1 via a flow rate controller 4 to a quartz double tube type ozonizer 2. The resulted impurity-free ozonized gas of  $\leq 50\%$  is supplied via a flow rate controller 6 to an evacuated sputtering chamber 3. The inert gas from a supply device 8 is introduced at need to form the oxidizing atmosphere of  $\geq 0.001$  Pa, more preferably about  $\leq 2$  Pa of ozone partial pressure. The reactive DC sputtering method is then executed by using the metallic target essentially consisting of Ti. As a result, the thin film which has a geometric thin film thickness of 5 to 1,000 nm and consists essentially of the oxide of Ti is obtained at a high deposition rate on a substrate consisting of glass, etc., with a good adhesion property.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-73116

(P2001-73116A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	E 4 G 0 4 2
C 0 1 B 13/11		C 0 1 B 13/11	E 4 G 0 4 7
	21/06		A 4 K 0 2 9
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	C
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	M

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-246960

(22) 出願日 平成11年9月1日 (1999.9.1)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(71) 出願人 390031152

ニュークリア・デベロップメント株式会社

茨城県那珂郡東海村舟石川622番地12

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 重里 有三

神奈川県横浜市神奈川区六角橋5-11-16

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望 惣 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 T i の酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する方法であって、該薄膜が光触媒活性を示し、耐擦傷性に優れ、均一な膜厚が得られ、基体を加熱する必要がなく、成膜速度の速い方法の提供。

【解決手段】 T i を主成分とする金属ターゲットを用い分圧が0.001Pa以上のオゾンを含む酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、T i の酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する薄膜の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】Tiを主成分とする金属ターゲットを用い分圧が0.001Pa以上のオゾンを含む酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、Tiの酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する薄膜の製造方法。

【請求項2】前記反応性スパッタリング法が、反応性直流スパッタリング法である請求項1に記載の薄膜の製造方法。

【請求項3】前記薄膜の幾何学的厚さが、5～1000nmである請求項1または2に記載の薄膜の製造方法。

【請求項4】前記基体が、ガラスである請求項1～3のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

【請求項5】基体および該基体上に請求項1～4のいずれかに記載の薄膜の製造方法により製造された薄膜を有する積層体。

【請求項6】酸素および不活性ガスを含有する混合ガスを供給するガス供給器と、該ガス供給器から該混合ガスを供給され、オゾンが発生させる石英二重管タイプオゾナイザーと、を備えるオゾン発生装置。

【請求項7】1種以上の金属を主成分とする金属ターゲットを用いオゾンおよび不活性ガスを含有する酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、前記1種以上の金属の酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する方法において、前記オゾンおよび不活性ガスは、その一部または全部が、請求項6に記載のオゾン発生装置から供給されることを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項8】1種以上の金属を主成分とする金属ターゲットを用い分圧が0.001Pa以上のオゾンを含む酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、前記1種以上の金属の酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する薄膜の製造装置であって；ガス供給器、ガス供給器から供給されるガス中の酸素をオゾン化する石英二重管タイプオゾナイザー、およびオゾナイザーから供給されるオゾン化処理されたガスを用いて反応性スパッタリング法を行うスパッタリングチャンバーを有することを特徴とする薄膜の製造装置。

【請求項9】請求項8に記載の薄膜の製造装置であって；ガス供給器とオゾナイザーとの間は第一の流量コントローラーを備えた供給管で連通され、ガス供給器は1～15体積%の不活性ガスを含有する酸素を、供給管を介して第一の流量コントローラーで所定の酸素量をオゾナイザーに供給し、オゾナイザーとスパッタリングチャンバーとの間は排出管で連通され、排出管は分岐され、分岐の一方はオゾナイザーでオゾン化処理されたガスの50体積%以下をスパッタリングチャンバーへ供給するために第二の流量コントローラーを介してスパッタリングチャンバーに連通することを特徴

とする薄膜の製造装置。

【請求項10】請求項8に記載の薄膜の製造装置であって；オゾンを含む気体を前記基体の面に向けて放出するノズルと、不活性ガスを前記基体の面に平行にまたは前記金属ターゲットに向けて放出するノズルとを備えることを特徴とする薄膜の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Tiの酸化物を主成分とする薄膜の製造方法に関する。また、本発明は、オゾン発生装置に関する。さらに、本発明は、前記オゾン発生装置から供給されるオゾンおよび不活性ガスを用いて反応性スパッタリング法を行う薄膜の製造方法、ならびに、該製造方法を行うことができる薄膜の製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、チタニア(TiO<sub>2</sub>)による親水、抗菌、防汚コーティングの研究が注目を集めている。これらはチタニアの光触媒効果を利用したものであり、例えば、チタニアコートされた親水防汚コート（特開平8-267646号公報）、貴金属との混合による光触媒活性の向上（特開平6-198196号公報、特開平6-278241号公報）等が報告されている。

【0003】従来から、光触媒活性を示すチタニア膜の形成方法として、チタニアの微粒子を有機または無機のバインダにより固定する方法、チタン有機金属溶液からゾルゲル法により形成する方法等の湿式法が主に検討されてきた。しかし、湿式法は、窓ガラスのような大面積に対しては均一な膜厚を得るのが難しいこと、膜の耐擦傷性が不十分であること、コート液を一定の状態に保管するのが困難であること等の問題がある。

【0004】一方、乾式法の一つであるスパッタリング法は、大面積の均一なコーティングが容易で、膜の基体への密着性に優れ、膜の耐擦傷性が優れるという利点を有する。現在、Tiを主成分とする金属ターゲットを用い酸化性雰囲気中で反応性直流(DC)スパッタリング法を行うことにより、Tiの酸化物を主成分とする酸化物の薄膜を形成する技術は、一般的であり、熱線反射ガラス等の製造に既に用いられている。しかし、前記方法で得られるチタニア膜は、X線的にはアモルファスであり、ほとんど光触媒活性を示さなかった。

【0005】光触媒活性を得るためには、まず膜に光触媒活性の大きいアナターゼ型の結晶粒を成長させなければならない。また、Ti酸化物膜の酸化度も重要な因子である。本発明者らは、上述したような反応性DCスパッタリング法の利点を生かしつつ、高い光触媒活性を示すチタニア膜を得るべく検討を行った。その結果、酸素分圧を高くし、基板を加熱することにより、チタニア膜の光触媒活性が向上することを見出した（特開平10-278165号公報）。上記手法によれば、大面積の均

一なコーティングが容易で、膜の基体への密着性に優れ、スパッタリングターゲットの保管に特別な注意を要せず、得られた膜は、十分な光触媒活性を示し、耐擦傷性に優れる。しかしながら、上記手法においては、基体を100℃以上に加熱することが好ましいため、加熱できない基体のコーティングには用いることができなかった。また、基体が加熱できるものであっても、窓ガラスのような大面積のものである場合には、均一に基板を加熱することが困難であり、かつ、大面積基板を加熱できるような真空チャンバーは常温で用いるものに比べて高価なものである。したがって、基体を加熱しなくても光触媒活性を得ることのできるスパッタリング手法が望まれていた。さらに、上記手法の成膜速度は、十分に速いものとは言えず、より成膜速度の速い手法が望まれていた。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、Tiの酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する方法であって、高い光触媒活性を示し、耐擦傷性に優れた薄膜が、均一な膜厚で得られ、基体を加熱する必要がなく、成膜速度の速い薄膜の製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、高い光触媒活性を示し、耐擦傷性に優れた薄膜を有する積層体を提供することを目的とする。さらに、本発明は、不純物が極めて少なく、安定的に一定量のオゾンが発生させることができるオゾン発生装置を提供することを目的とする。さらに、本発明は、前記オゾン発生装置を用いた薄膜の製造方法、ならびに、該製造方法を行うことができる薄膜の製造装置を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、Tiを主成分とする金属ターゲットを用い分圧が0.001Pa以上のオゾンを含む酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、Tiの酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する薄膜の製造方法を提供する。

【0008】前記反応性スパッタリング法が反応性DCスパッタリング法であるのが好ましい。

【0009】前記薄膜の幾何学的厚さが5～1000nmであるのが好ましい。

【0010】前記基体がガラスであるのは、好ましい一態様である。

【0011】また、本発明は、基体および該基体上に前記薄膜の製造方法により製造された薄膜を有する積層体を提供する。

【0012】さらに、本発明は、酸素および不活性ガスを含む混合ガスを供給するガス供給器と、該ガス供給器から該混合ガスを供給され、オゾンが発生させる石英二重管タイプオゾナイザーと、を備えるオゾン発生装置を提供する。

【0013】さらに、本発明は、1種以上の金属を主成分とする金属ターゲットを用いオゾンおよび不活性ガスを含有する酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、前記1種以上の金属の酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する方法において、前記オゾンおよび不活性ガスは、その一部または全部が、前記オゾン発生装置から供給されることを特徴とする薄膜の製造方法を提供する。

【0014】さらに、本発明は、1種以上の金属を主成分とする金属ターゲットを用い分圧が0.001Pa以上のオゾンを含む酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、前記1種以上の金属の酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する薄膜の製造装置であって；ガス供給器、ガス供給器から供給されるガス中の酸素をオゾン化する石英二重管タイプオゾナイザー、およびオゾナイザーから供給されるオゾン化処理されたガスを用いて反応性スパッタリング法を行うスパッタリングチャンバーを有することを特徴とする薄膜の製造装置を提供する。

【0015】さらに、本発明は、前記薄膜の製造装置であって；ガス供給器とオゾナイザーとの間は第一の流量コントローラーを備えた供給管で連通され、ガス供給器は1～15体積%の不活性ガスを含有する酸素を、供給管を介して第一の流量コントローラーで所定の酸素量をオゾナイザーに供給し、オゾナイザーとスパッタリングチャンバーとの間は排出管で連通され、排出管は分岐され、分岐の一方はオゾナイザーでオゾン化処理されたガスの50体積%以下をスパッタリングチャンバーへ供給するために第二の流量コントローラーを介してスパッタリングチャンバーに連通することを特徴とする薄膜の製造装置を提供する。

【0016】さらに、本発明は、前記薄膜の製造装置であって；オゾンを含む気体を前記基体の面に向けて放出するノズルと、不活性ガスを前記基体の面に平行にまたは前記金属ターゲットに向けて放出するノズルとを備えることを特徴とする薄膜の製造装置を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の第一の態様は、Tiを主成分とする金属ターゲットを用い分圧が0.001Pa以上のオゾンを含む酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、Tiの酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する薄膜の製造方法である。

【0018】金属ターゲットは、Ti単独でもよいが、他の金属等を、本発明の特徴を損なわない範囲で用いてもよい。これらの金属等は、Tiと別個に用いてもよいし、混合物として用いてもよい。

【0019】酸化性雰囲気を構成するガスは、分圧が0.001Pa以上のオゾンを含む。これにより、高い光触媒活性を示すTiの酸化物を主成分とする薄膜（以下「Tiの酸化物を主成分とする薄膜」を「酸化チタン膜」ともいう。）が得られる。なお、本発明におい



て、酸化性雰囲気を構成するガスがオゾンのみからなる場合には、オゾンの「分圧」は、酸化性雰囲気を構成するガスの全圧を意味する。

【0020】特開平10-278165号公報には、反応性スパッタリング法において、基体を100℃以上、基体の軟化温度以下の温度に加熱し、酸素の分圧を4m Torr以上とすることにより、高い光触媒活性を示すTiの酸化物を主成分とする酸化物膜が得られることが記載されている。これに対して、本発明では、加熱しなくても、オゾン分圧が0.001Pa以上という低い圧力で、高い光触媒活性を示す酸化チタン膜が得られる。その理由を以下に示す。

【0021】本発明者は、従来の方法、即ち、Tiを主成分とする金属ターゲットを用い、酸素を反応性ガスとして行う反応性DCスパッタリング法により得られる酸化チタン膜がほとんど光触媒活性を示さない原因は、スパッタリング法は非平衡プロセスであり、平衡プロセスである湿式法と比べて、電子と正孔の再結合中心となる格子欠陥（主として酸素欠陥）が膜中に多く存在することにあると考えた。前記方法によりほとんど光触媒活性が得られないのは、酸化チタン膜がアモルファスであり、また、その酸化度が完全ではないため、即ち、正常な酸化チタンのストイキオメトリーが実現されていないためであると考えられるのである。本発明は、酸化性雰囲気構成するガスとしてオゾンを用いるため、正常な酸化チタンのストイキオメトリーを実現することができる。これにより、本発明の製造方法により製造される酸化チタン膜は高い光触媒活性を示すものとなる。

【0022】反応性スパッタリング法に関しては、ITO膜の作成のため、ITターゲットを用いた反応性DCマグネトロンスパッタリング法に、オゾンを経験性ガスとして用いた手法を記載した文献が知られている（Thin Solid Films, 281-282 (1996) A. H. M. Zahirul Alam et al., p. 209-212）。前記文献においては透明性が高く、抵抗率の低いITO膜が、低温基体上においても速く成膜できることが記載されている。前記文献は、オゾンを経験性ガスとして用い反応性DCマグネトロンスパッタリング法を行い、酸素欠陥が生じITO膜の抵抗率を低下させるものであり、本発明とは全く異なる。

【0023】酸化チタンの光触媒活性は、例えば、以下の方法で得られるアセトアルデヒド分解速度で表される。大きさ4.5cm×5.0cm×2mmの薄膜および該薄膜が形成された基体からなるサンプルを膜面を上にして容量3Lのガラス製容器に入れ、室温にてアセトアルデヒド蒸気を約750ppmとなるように供給する。次にガラス製容器の外側からサンプルの膜面に6Wのブラックライト蛍光灯4本を用いて約10cmの距離から紫外光を照射する。ガラス容器中のアセトアルデヒ

ド濃度をガス検知管を用いて、経時的に測定する。アセトアルデヒド濃度の減少速度を算出し、アセトアルデヒド分解速度とする。本発明の製造方法により製造される酸化チタン膜は、前記アセトアルデヒド分解速度が70ppm/h以上であるのが好ましく、100ppm/h以上であるのがより好ましく、150ppm/h以上であるのが特に好ましい。

【0024】反応性スパッタリング法に用いられる酸化性雰囲気におけるオゾンの分圧の上限は特になく、グロー放電が安定に行われる圧力であればよいが、オゾンは酸化活性が非常に高いため、僅かに存在するだけで酸化チタンの正常なストイキオメトリーが実現されるので、オゾンの分圧を必要以上に上げる意味はない。逆に、オゾンは、スパッタリング法に用いられる機器等に用いられる部品の劣化を引き起こす場合があり、また、人体に対する毒性が高いため取り扱いに注意を要する。オゾンの分圧は2Pa以下であるのが好ましく、1Pa以下であるのがより好ましい。また、オゾンの分圧が高過ぎると酸化過多になり、酸化チタンの正常なストイキオメトリーが実現されない場合もある。

【0025】酸化性雰囲気構成するガスは、上記分圧のオゾンを含むものであれば特に限定されない。例えば、オゾン単独のガス；オゾンおよび酸素の混合ガス；オゾンおよび不活性ガスの混合ガス；オゾン、酸素および不活性ガスの混合ガスを用いることができる。中でも、オゾン、酸素および不活性ガスの混合ガスが好ましい。不活性ガスは、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンが挙げられる。中でも、経済性および放電のしやすさの点から、アルゴンが好ましい。これらは、単独でまたは2種以上を混合して用いられる。不活性ガスの濃度は、酸化性雰囲気構成するガスの100～500体積％であるのが好ましい。上記範囲で、後述する成膜速度の向上が十分となる。不活性ガスは、成膜速度を大幅に向上させる。したがって、不活性ガスを使用すると製造コスト等の点で有利である。また、不活性ガスを使用した場合にも、得られる酸化チタン膜の光触媒活性は十分なものとなる。

【0026】オゾンは、後述するように、オゾナイザーに酸素を供給して製造するのが好ましい。オゾナイザーにより、通常、0.1～10体積％程度のオゾンを含む、オゾンおよび酸素の混合ガスとして得られる。また、後述するように、オゾナイザーにおけるオゾン化率を安定させるため、酸素および不活性ガスをオゾナイザーに供給してオゾン化するのが好ましく、その場合にはオゾン、酸素および不活性ガスの混合ガスが得られる。本発明においては、上述したように、オゾンの分圧を必要以上に上げる意味はないので、オゾナイザーで得られた1) オゾンおよび酸素の混合ガスまたは2) オゾン、酸素および不活性ガスの混合ガスに、不活性ガスを所望の割合になるまで混合したものを酸化性雰囲気構成す

るガスとして用いるのが最も好ましい。酸化性雰囲気構成するガスとして、オゾン、酸素および不活性ガスの混合ガスを用いる場合は、全圧を0.1~10Paとし、オゾンの分圧と酸素の分圧の和を0.01~3Paとし、オゾンの分圧を0.001~2Paとするのが好ましい。

【0027】上述の特開平10-278165号公報に記載の方法では、高い光触媒活性を示す酸化チタン膜を得るために酸素の分圧を高くする必要があった。しかし、不活性ガスを混合すると酸化活性が低下するので、不活性ガスを混合して成膜速度を向上させることはできなかった。これに対して、本発明では、0.001Pa以上のオゾンを含むため、不活性ガスを混合することができ、十分な成膜速度を実現することができる。

【0028】本発明に用いられるスパッタリング法は、反応性スパッタリング法であれば特に限定されず、DC（直流）、RF（高周波）、DC+RF等の各種の方式を用いることができる。

【0029】本発明により製造される薄膜の厚さは、容易に制御することができ、均一なものとすることができる。薄膜の厚さは特に限定されず、目的、用途等に応じ自由に決定することができるが、汎用性の点から、幾何学的厚さが5~1000nmであるのが好ましく、100~500nmであるのがより好ましい。

【0030】また、本発明によれば、薄膜の耐擦傷性および基体との密着性が優れたものになる。薄膜の耐擦傷性は、例えば、JIS R3221に規定されている摩耗輪CS-10F荷重500gでのテーバー試験により評価できる。本発明により製造される薄膜は、前記テーバー試験（300回）前後のヘーズ値変化が10以下であるのが好ましく、5以下であるのがより好ましく、2以下であるのが特に好ましい。

【0031】本発明において、薄膜の形成される基体は、材質、表面形状、構造等について、特に限定されない。基体の材質は、例えば、ガラス、陶磁器等のセラミックス；樹脂、ゴム、紙、布等の高分子材料；金属、合金；これらの複合材料が挙げられる。

【0032】中でも、ガラスは、広範な用途に用いられるので、基体がガラスであるのは本発明の好ましい一態様である。本発明に用いられるガラスは、特に限定されない。例えば、酸化物ガラスが挙げられる。酸化物ガラスは、例えば、ケイ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラスが挙げられる。ケイ酸塩ガラスは、例えば、ソーダ石灰ガラス、ケイ酸ガラス、ケイ酸アルカリガラス、カリ石灰ガラス、鉛（アルカリ）ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸塩ガラスが挙げられる。

【0033】基体の表面形状は、板状物等の平面的なものに限られず、立体的なものであってもよい。本発明のスパッタリング法には回り込みの効果があるので、複雑な表面形状を有する基体にも薄膜を形成することができ

る。例えば、半導体レーザー素子、半導体装置等の複雑なデバイスを基体とすることができる。

【0034】また、基体にスパッタリング、真空蒸着等によって1層以上の機能性薄膜を形成した後、該機能性薄膜の上に本発明により酸化チタン膜を形成し、多層膜とすることができる。そのような機能性薄膜としては、例えば、金属、合金、これらの酸化物、窒化物、炭化物等の機能性薄膜が挙げられる。具体的には、後述するアルカリバリアのためのアンダーコートとしてのシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）膜等が挙げられる。本発明により酸化チタン膜を形成した後に、機能性薄膜を形成して多層膜とすることもできる。

【0035】基体が窓ガラスのような大面積のものである場合には、均一に基板を加熱することが困難であり、かつ、大面積基板を加熱できるような真空チャンバーは常温付近（50~100℃）で用いられるものに比べて高価なものであるが、本発明においては、基体を加熱することを要しないので、熱可塑性樹脂等のように加熱することができない材料からなる基体に薄膜を形成することができ、また、常温付近で用いられるチャンバーは安価であるので、上記のような問題はない。

【0036】なお、本発明においても、基体を加熱することができる。基体の加熱は、酸化チタン膜の酸化性の向上に有効である。基体の加熱は、成膜中に行うことができる。基体の加熱を成膜中に行うと、加熱の効果、即ち、酸化性の向上が大きいという利点がある。また、基体の加熱は、後加熱とすることもできる。後加熱は、成膜後に空気中または酸素を含む雰囲気の中で加熱を行うものである。後加熱を用いると、成膜には安価な常温用のスパッタリングチャンバーを用いてもよく、酸化性の向上の効果も得られるという利点がある。加熱温度は、100~650℃とすることができる。100℃以上であると加熱の効果が明らかになり、650℃以下であると基体としてガラスを用いた場合でも基体の軟化が起こらない。また、基体を加熱する場合において、基体としてソーダ石灰ガラス等のナトリウムを成分に有するガラスを用いるときには、ガラス中のナトリウムの酸化チタン膜への拡散を防ぐため、基体にアンダーコートを施した後酸化チタン膜を形成するのが好ましい。多層膜を形成する場合において、酸化チタン膜の下層のうちいずれか一層がアルカリバリアの性質を有するときには、上述したようなアンダーコートを別に設ける必要はない。アルカリバリアのためのアンダーコートは、特に限定されないが、通常、シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）膜が用いられる。この場合、ナトリウムイオンのトラップ性を高めるため、リン等を添加することができる。アンダーコートの形成方法は、特に限定されず、スパッタ法、液相法等公知の方法を用いることができる。

【0037】本発明の第二の態様は、基体および該基体上に本発明の第一の態様の薄膜の製造方法により製造さ



れた薄膜を有する積層体である。本発明の積層体を構成する薄膜は、上述した方法により製造された薄膜である。即ち、高い光触媒活性を示し、耐擦傷性および基体との密着性に優れる酸化チタン膜である。本発明の積層体を構成する基体は、上述したように、特に限定されない。従来の方法では、加熱できない材料からなる基体に均一な膜厚で、耐擦傷性に優れ、高い光触媒活性を示す酸化チタン膜を形成することはできなかったが、本発明にはそのような基体も好適に用いられ、均一な膜厚で、耐擦傷性に優れ、高い光触媒活性を示す酸化チタン膜を形成することができる。また、基体が加熱できるものであっても大面積であると、均一に加熱することが困難であり、かつ、高価な真空チャンバーを要するというような製造上の問題があったが、本発明には好適に用いられる。したがって、熱可塑性樹脂等の加熱できない材料からなる基体および本発明の第一の態様の製造方法により製造された薄膜を有する積層体、ならびに、大面積の基体および本発明の第一の態様の製造方法により製造された薄膜を有する積層体は、従来得ることのできなかったものであり、本発明の積層体の好適な一態様である。

【0038】本発明の積層体の用途は、特に限定されないが、酸化チタン膜の示す高い光触媒活性に起因する抗菌性、防汚性や耐擦傷性を生かした用途として、例えば、自動車等の車両用ガラス、住宅用窓ガラス、鏡、ブラウン管、蛍光灯、高速道路用ランプ（例えば、ナトリウムランプ、水銀ランプ）；手術室等のタイル；台所のシンク、洗面台；半導体レーザ、半導体装置が挙げられる。

【0039】本発明の第三の態様は、酸素および不活性ガスを含有する混合ガスを供給するガス供給器と、該ガス供給器から該混合ガスを供給され、オゾンが発生させる石英二重管タイプオゾナイザーと、を備えるオゾン発生装置である。

【0040】本発明の第四の態様は、1種以上の金属を主成分とする金属ターゲットを用いオゾンおよび不活性ガスを含有する酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、前記1種以上の金属の酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する方法において、前記オゾンおよび不活性ガスは、その一部または全部が、本発明の第三の態様のオゾン発生装置から供給されることを特徴とする薄膜の製造方法である。

【0041】本発明の第五の態様は、1種以上の金属を主成分とする金属ターゲットを用い分圧が0.001Pa以上のオゾンを含む酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、前記1種以上の金属の酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する薄膜の製造装置であって；ガス供給器、ガス供給器から供給されるガス中の酸素をオゾン化する石英二重管タイプオゾナイザー、およびオゾナイザーから供給されるオゾン処理されたガスを用いて反応性スパッタリング法を行うスバ

ッタリングチャンバーを有することを特徴とする薄膜の製造装置である。

【0042】本発明の第六の態様は、1種以上の金属を主成分とする金属ターゲットを用い分圧が0.001Pa以上のオゾンを含む酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、前記1種以上の金属の酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する薄膜の製造装置であって；オゾンを含む気体を前記基体の面に向けて放出するノズルと、不活性ガスを前記基体の面に平行にまたは前記金属ターゲットに向けて放出するノズルとを備えることを特徴とする薄膜の製造装置である。以下、図1を参照しつつ、具体的に説明する。

【0043】図1は、本発明の第三の態様のオゾン発生装置および、それを利用した本発明の第五の態様の薄膜の製造装置の一例を示す概念図である。スパッタリングチャンバーとして実験室規模の小型のものをを用いる場合の一例を示して説明するが、本発明の装置はこれらに限定されない。初めに、薄膜の製造装置の構成について説明する。本発明の薄膜の製造装置は、オゾン発生装置

(A)を有する。オゾン発生装置(A)は、酸素および不活性ガスを含有する混合ガスを供給するガス供給器1と、該ガス供給器から該混合ガスを供給され、オゾンが発生させる石英二重管タイプオゾナイザー2と、を備える本発明の第三の態様のオゾン発生装置であるのが好ましい。以下、本発明の第五の態様の薄膜の製造装置が、本発明の第三の態様のオゾン発生装置を備える場合について説明するが、本発明の第三の態様のオゾン発生装置の代わりに、酸素を供給するガス供給器1と、該ガス供給器から該酸素を供給され、オゾンが発生させる石英二重管タイプオゾナイザー2と、を備えるオゾン発生装置を備えることもできる。スパッタリングチャンバー3においては、オゾン発生装置(A)のオゾナイザー2から供給されたオゾンおよび不活性ガスを含有する酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、1種以上の金属の酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する。

【0044】ガス供給器1とオゾナイザー2とは、第一の流量コントローラー4を備えた供給管5で連通されている。ガス供給器1の中の酸素および不活性ガスを含有する混合ガスは、流量コントローラー4により流量を調節され、供給管5を介してオゾナイザー2に供給される。オゾナイザー2は、供給された混合ガス中の酸素をオゾン化し、オゾン、酸素および不活性ガスを含有する混合ガス（以下「オゾン含有混合ガス」ともいう。）を発生させる。

【0045】オゾナイザー2とスパッタリングチャンバー3とは、第二の流量コントローラー6を備えた排出管7で連通されている。オゾナイザー2で発生したオゾン含有混合ガスは、流量コントローラー6により流量を調節され、排出管7を介してスパッタリングチャンバー3

に供給される。スパッタリングチャンバー3においては、オゾナイザー2から供給された0.001Pa以上のオゾンを含む酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、1種以上の金属の酸化物を主成分とする薄膜を基体上に製造する。酸化性雰囲気を構成するガスは、オゾナイザー2から供給されたオゾン含有混合ガス以外に、不活性ガスを含有してもよい。その場合には、スパッタリングチャンバー3と不活性ガス供給器8とを供給管9を介して連通させ、スパッタリングチャンバー3に不活性ガスを供給することができる。また、図示してはいないが、オゾンおよび/または酸素をオゾナイザー2以外のものから供給することもできる。スパッタリングチャンバー3は、酸化性雰囲気を構成するガスの圧力を測定する真空モニター10を備えるのが好ましい。スパッタリングの排ガスは、排気管11を介して、スパッタリングチャンバー3から排出される。

【0046】排出管7は分岐され、オゾナイザー2で発生したオゾン含有混合ガスのうち、スパッタリングチャンバー3への供給量を超える部分は廃棄されることが好ましい。その際、オゾン含有混合ガスは、触媒を用いてオゾンを分解するオゾンキラー12、排気管13を経て排気されるのが好ましい。排出管7は、オゾナイザー2で発生したオゾン含有混合ガスのオゾン濃度を測定するオゾンメータ14を備える。オゾンメータ14は、分岐点より下流の排気側にあるのが好ましいが、上流にあってもよい。

【0047】次に、薄膜の製造装置の各構成部分について、さらに詳細に説明する。ガス供給器1は、ボンベ等の耐圧性容器である。ガス供給器1には、酸素および不活性ガスを含む混合ガスが充填されている。混合ガスに用いられる不活性ガスは、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンが挙げられる。中でも、経済性の点から、アルゴンが好ましい。不活性ガスの含有量は、全体の1～15体積%であるのが好ましい。上記範囲であると、オゾナイザー2におけるオゾン化率が安定する。混合ガスは、酸素および不活性ガス以外にも、オゾナイザー2での処理により変化を受けない気体を不純物として含有してもよいが、酸素および不活性ガスのみからなり、不純物が極めて少ないものであるのが好ましい。

【0048】石英二重管タイプオゾナイザー2は、数cmの間隙を有する二重のガラス管からなり、内管は内側に、外管は外側に電極としてスズ薄が張られてあり、感応コイルによって5～25kV程度の交流電圧を加えて無声放電させることによって、空隙に送り込まれたガスの酸素の一部をオゾン化する装置である。本発明においては、市販の石英二重管タイプオゾナイザーを用いることができる。石英二重管タイプオゾナイザー2は、発生したオゾンが電極に直接触れない構造をとっているため、電極物質の混入による純度低下の問題がない。した

がって、不純物の極めて少ないオゾン含有混合ガスを得ることができる。オゾナイザー2においては、供給された混合ガスの酸素の一部がオゾン化処理され、オゾン含有混合ガスが発生する。オゾン化率（供給された酸素の体積に対する発生したオゾンの体積）は、通常、0.1～10体積%である。

【0049】流量コントローラー4は、オゾナイザー2に供給する混合ガスの流量を調節する装置である。流量コントローラー4は、流量を調節することができれば、特に限定されず、マスフローコントローラー、ニードルバルブ、分岐管等を用いることができる。オゾナイザー2でのオゾン化率は供給される混合ガスの流量により変化するので、オゾン化率を安定させるため、オゾナイザー2に供給される混合ガスの流量が常に一定となるように流量コントローラー4で調節する。混合ガスの流量は20～100sccmとするのが好ましい。

【0050】スパッタリングチャンバー3においては、1種以上の金属を主成分とする金属ターゲットを用いて0.001Pa以上のオゾンおよび不活性ガスを含む酸化性雰囲気中で反応性スパッタリング法を行うことにより、前記1種以上の金属の酸化物を主成分とする薄膜が基体上に製造される。反応性スパッタリング法は、ターゲットとして、各種の金属、合金、金属酸化物を用いることができる。金属は、例えば、Ti、Al、Sn、Fe、Cr、W、Mo、Zr、Hf、Th、Mg、Cu、V；これらの2種以上の合金が挙げられる。本発明においては、反応性スパッタリング法を分圧が0.001Pa以上のオゾンを含む酸化性雰囲気で行うので、前記1種以上の金属の酸化物を主成分とする薄膜が得られる。金属酸化物は、例えば、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CrO_3$ 、 $WO_3$ 、 $MoO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $ThO_2$ 、 $MgO$ 、 $Cu_2O$ 、 $CuO$ 、 $V_3O_5$ 、 $VO_2$ 、 $V_2O_5$ ；これらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0051】基体、スパッタリング法の方式、スパッタリングの諸条件、薄膜の厚さ等は、本発明の第一の態様と同様である。また、ターゲットへの投入電力は、通常範囲、例えば、0.1～5.0W/cm<sup>2</sup>とすればよい。スパッタリングチャンバー3の大きさは特に限定されない。小型のスパッタリングチャンバーは、半導体デバイス用、実験用等に広く用いられる。なお、本発明に用いられるスパッタリングチャンバーは、小型のスパッタリングチャンバーに限定されず、大型のもの、連続式（インライン）のものも好適に用いられる。また、図1においてスパッタリングチャンバー3は1台のみ記載したが、複数設けてもよい。

【0052】真空モニター10は、スパッタリングチャンバー3中の酸化性雰囲気を構成するガスの圧力を測定する。オゾン、酸素および不活性ガスの各分圧は、安定



な成膜のため、一定値に保つことが好ましく、全圧を0.1～10Paとし、オゾンの分圧と酸素の分圧の和を0.01～3Paとし、オゾンの分圧を0.001～2Paとするのが好ましい。真空モニター10は、耐オゾン性の点で、バロトロンゲージを用いるのが好ましい。

【0053】流量コントローラー6は、スパッタリングチャンバー3に供給するオゾン含有混合ガスの流量を調節する装置である。薄膜を安定的に形成させるため、スパッタリングチャンバー3に供給されるオゾン含有混合ガスの流量が常に一定となるように流量コントローラー6で調節するのが好ましい。この流量コントローラー6には、オゾンにより腐食されないように、耐腐食性の素材のものをを用いる。流量コントローラー6は、流量を調節することができ、耐腐食性があれば、特に限定されず、マスフローコントローラー、ニードルバルブ、分岐管等を用いることができる。スパッタリングチャンバー3としてRF電力200W程度の電力が投入されるスパッタリングチャンバーを用いる場合は、オゾン含有混合ガスの流量を0.1～10sccmとするのが好ましい。オゾナイザー2で発生したオゾン含有混合ガスは、その50体積%以下、特に5体積%以下がスパッタリングチャンバー3へ供給されるのが好ましい。

【0054】不活性ガス供給器8から供給される不活性ガスは、オゾン含有混合ガスに含有されるものと同じであるのが好ましく、また、不純物が極めて少ないものであるのが好ましい。0.001Pa以上のオゾンを含む酸化性雰囲気構成するガスが不活性ガスを含有すると、不活性ガスを含有しない場合と比べて、成膜速度が大幅に速くなるので好ましい。

【0055】オゾンキラー12は、酸化マンガンの(IV)等の触媒を保持し、供給されるオゾンを酸素に分解する装置である。オゾナイザー2で発生したオゾン含有混合ガスのうち、スパッタリングチャンバー3への供給量を超える部分は廃棄されるが、オゾンは有毒であるので、オゾン含有混合ガスをオゾンキラー12に供給し、オゾンを酸素に分解してから大気中に排気するのが好ましい。

【0056】オゾンメータ14は、オゾンの光吸収を利用してオゾンの流量を測定する装置等が用いられる。オゾンメータ14によりオゾナイザー2でのオゾン化率を常にモニターし、スパッタリングチャンバー3に供給されるオゾン含有混合ガスの組成を高い精度で一定に保ち、均一な薄膜を形成させる。

【0057】オゾンは、空気の浄化、羊毛等の漂白、飲料水等の殺菌等に広く用いられるが、これらの用途においては、通常、高い純度は要求されない。一方、オゾンを反応性スパッタリング法に用いる場合には、膜特性を十分に発揮させるため不純物が極めて少ないことが要求される。

【0058】従来、純度の低い酸素を用いてオゾナイザーにより、オゾン分圧が一定である混合ガスを発生させることは可能であったが、不純物が極めて少なく、かつ、オゾン分圧が一定である混合ガスを得ることはできなかった。本発明者は、不純物の極めて少ないオゾンを得るための試みとして、純度99.999～99.9999%以上というような不純物の極めて少ない酸素をオゾナイザーに供給して混合ガスを発生させたが、オゾン化率が安定しなかった。本発明者は、鋭意研究の結果、オゾン化率を安定させるためには、放電の起爆剤として、供給する酸素に不活性ガスを混入させればよいことを見出した。即ち、不純物の極めて少ない酸素および不活性ガスの混合ガスをオゾナイザーに供給することにより、不純物が極めて少なく、かつ、オゾン分圧が一定であるオゾン、酸素および不活性ガスの混合ガスが得られる。オゾンを反応性スパッタリングに用いる場合には、不活性ガスを除去することなく、得られた混合ガスをそのまま酸化性雰囲気として利用することができる。

【0059】上述したように、本発明の第三の態様のオゾン発生装置は、不純物の極めて少ない酸素および不活性ガスを含有する混合ガスをガス供給器からオゾナイザーに供給し、オゾン化処理の際に不純物の混入が極めて起こりにくいオゾナイザーを用いた装置であるので、不純物が極めて少なく、かつ、オゾン分圧が一定のオゾン、酸素および不活性ガスを含有する混合ガスを安定的に発生させることができる。

【0060】本発明の第三の態様のオゾン発生装置の用途は、特に限定されないが、不純物が極めて少なく、かつ、オゾン分圧が一定のオゾン含有混合ガスを安定的に発生させることができる点で、例えば、反応性スパッタリング法に用いられるオゾンの供給に好適に用いられる。

【0061】本発明の第四の態様の薄膜の製造方法によれば、スパッタリング法に用いる酸化性雰囲気構成するガス中の不純物が極めて少ないため、薄膜の性状等が安定する。また、酸化性雰囲気構成するガスが、不活性ガスを含有するため、成膜速度が速いという利点もある。

【0062】本発明の第五の態様の薄膜の製造装置は、スパッタリングに用いるオゾン濃度とオゾン含有混合ガスの流量を、所望の非常に狭い範囲にコントロールでき、前記製造方法の実施に最適な装置である。

【0063】本発明の第六の態様の薄膜の製造装置の一例を図3に示す。スパッタリングチャンバー31の内部に直流マグネトロン放電用磁石32、金属ターゲット33および基体34が配置される。オゾン含有ガスは、オゾン含有ガス導入口37より導入され、オゾン含有ガス放出ノズル38から基体34に向けて放出される。オゾン含有ガスが放出される方向は、基体34の面に垂直の方向であるのが好ましいが、オゾン分子の多くが直接金

属ターゲット33に衝突しないような方向であればよい。一方、アルゴンガス等の不活性ガスは、不活性ガス導入口39より導入され、不活性ガス放出ノズル40から放出される。不活性ガスが放出される方向は、特に限定されず、基体34の面に平行の方向であっても、金属ターゲット33の方向であってもよく、オゾン含有ガスと十分混合されるような方向であればよい。基体34を平行に移動させつつ、金属ターゲット33と基体34との間に直流マグネトロン放電によりプラズマ35を発生させ、基体34の上に金属酸化膜を成膜する。

【0064】本発明の第六の態様の薄膜の製造装置によれば、成膜速度がより向上する。その理由を以下に説明する。従来のスパッタリング装置においては、気体は一つのノズルから導入される。本発明において、従来のスパッタリング装置と同様に、オゾン含有ガスと不活性ガスを混合して一つのノズルからスパッタリングチャンバー内に放出して成膜すると、金属ターゲットの表面がオゾンの強い酸化作用により酸化されるため、スパッタ

リング効率が低下する現象が起こる。本発明の第六の態様の薄膜の製造装置によれば、オゾン含有ガスは基板の方向に向けて放出されるために、ほとんどのオゾン分子は基体に衝突し、そこで酸素原子を基体に渡すか、基体上でオゾン分子同士が結合して酸素分子となるため、金属ターゲット表面のオゾン分子による酸化が抑制される。従って、スパッタリング効率が低下せず、成膜速度がより向上する。

【0065】

【実施例】以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

#### 1. 薄膜の製造

図1に示した本発明の第五の態様の薄膜の製造装置を用いて、以下の実施例および比較例の薄膜を製造した。成膜条件を第1表に示す。

【0066】

【表1】

第 1 表

条件	薄 膜	ターゲット	雰囲気ガス	投入電力 [W/cm <sup>2</sup> ]	基体温度 [℃]
1	TiO <sub>2</sub> -1	Ti	O <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> = 10:90	2.5	室 温
2	TiO <sub>2</sub> -2	Ti	O <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> = 20:80	2.5	室 温
3	TiO <sub>2</sub> -3	Ti	O <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> = 10:90	2.5	220
4	TiO <sub>2</sub> -4	Ti	O <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> = 1:99	2.5	室 温
5	TiO <sub>2</sub> -5	Ti	O <sub>2</sub>	2.5	室 温
6	SiO <sub>2</sub>	Si	O <sub>2</sub>	4.4	室 温
7	TiN <sub>x</sub>	Ti	N <sub>2</sub>	4.4	室 温
8	TiO <sub>2</sub> -6	Ti	O <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :Ar = 2:18:80	2.5	室 温
9	TiO <sub>2</sub> -7	Ti	O <sub>2</sub> :Ar = 20:80	2.5	室 温

【0067】第1表に示した以外の条件は、以下の通りである。

#### ① スパッタリング条件

基板：ソーダ石灰ガラス（実施例1～7および比較例1～3）、ホウケイ酸ガラス（実施例8および比較例4）

プレプレススパッタリング：Ar、20分間

プレススパッタリング：Ar、20分間

全圧：1.00Pa

酸化性雰囲気構成するガスの流量の合計：5sccm

#### ② その他の装置に関する条件

ガス供給器1に充填されているガス：酸素のみ（実施例1～7および比較例1～3）、酸素およびアルゴンの混合ガス（アルゴン含有量10体積%）（実施例8および比較例4）

オゾナイザー2で発生したオゾン含有混合ガスのうち、スパッタリングチャンバー3へ供給される割合：10体積%

【0068】（実施例1）予め洗浄した厚さ2mm、ソーダ石灰ガラス製のフロートガラス板をスパッタリング

チャンバーにセットし、圧力が $9.8 \times 10^{-4}$ Paになるまでスパッタリングチャンバー内の空気を排出した。次いで、第1表に示す条件1で成膜を行い、幾何学的厚さ（以下単に「厚さ」という。以下同じ。）200nmのTiO<sub>2</sub>の薄膜（TiO<sub>2</sub>-1）の形成されたフロートガラス板を得た。

【0069】（実施例2）条件1の代わりに、条件2で成膜を行った以外は、実施例1と同様の方法により、厚さ200nmのTiO<sub>2</sub>の薄膜（TiO<sub>2</sub>-2）の形成されたフロートガラス板を得た。

【0070】（実施例3）条件1の代わりに、条件6で成膜を行いさらに条件3で成膜を行った以外は、実施例1と同様の方法により、ガラス接触面から順に、厚さ50nmのSiO<sub>2</sub>の薄膜（SiO<sub>2</sub>）および厚さ200nmのTiO<sub>2</sub>の薄膜（TiO<sub>2</sub>-3）の形成されたフロートガラス板を得た。

【0071】（実施例4）条件1の代わりに、条件6で成膜を行いさらに条件1で成膜を行った以外は、実施例1と同様の方法により、ガラス接触面から順に、厚さ5

0 nmの $\text{SiO}_2$ の薄膜( $\text{SiO}_2$ )および厚さ200 nmの $\text{TiO}_2$ の薄膜( $\text{TiO}_2-1$ )の形成されたフロートガラス板を得た後、これを空気中で600℃、1時間の条件で加熱した。

【0072】(実施例5)条件1の代わりに、条件7で成膜を行いさらに条件1で成膜を行った以外は、実施例1と同様の方法により、ガラス接触面から順に、厚さ30 nmの $\text{TiN}_x$ の薄膜( $\text{TiN}_x$ )および厚さ20 nmの $\text{TiO}_2$ の薄膜( $\text{TiO}_2-1$ )の形成されたフロートガラス板を得た。

【0073】(実施例6)条件1の代わりに、条件5、条件7、条件5、条件1の順で成膜を行った以外は、実施例1と同様の方法により、ガラス接触面から順に、厚さ50 nmの $\text{TiO}_2$ の薄膜( $\text{TiO}_2-5$ )、厚さ10 nmの $\text{TiN}_x$ の薄膜( $\text{TiN}_x$ )、厚さ10 nmの $\text{TiO}_2$ の薄膜( $\text{TiO}_2-5$ )、および厚さ200 nmの $\text{TiO}_2$ の薄膜( $\text{TiO}_2-1$ )の形成されたフロートガラス板を得た。

【0074】(実施例7)条件1の代わりに、条件4で成膜を行った以外は、実施例1と同様の方法により、厚さ200 nmの $\text{TiO}_2$ の薄膜( $\text{TiO}_2-4$ )の形成されたフロートガラス板を得た。

【0075】(比較例1)条件1の代わりに、条件5で成膜を行った以外は、実施例1と同様の方法により、厚さ200 nmの $\text{TiO}_2$ の薄膜( $\text{TiO}_2-5$ )の形成されたフロートガラス板を得た。

【0076】(比較例2)条件1の代わりに、条件7で成膜を行った以外は、実施例1と同様の方法により、厚さ30 nmの $\text{TiN}_x$ の薄膜( $\text{TiN}_x$ )の形成されたフロートガラス板を得た。

【0077】(比較例3)条件1の代わりに、条件5、条件7、条件5の順で成膜を行った以外は、実施例1と同様の方法により、ガラス接触面から順に、厚さ50 nmの $\text{TiO}_2$ の薄膜( $\text{TiO}_2-5$ )、厚さ10 nmの $\text{TiN}_x$ の薄膜( $\text{TiN}_x$ )および厚さ10 nmの $\text{TiO}_2$ の薄膜( $\text{TiO}_2-5$ )の形成されたフロートガラス板を得た。

【0078】(実施例8)予め洗浄した厚さ2 mm、ホウケイ酸ガラス製のフロートガラス板をスパッタリングチャンバーにセットし、圧力が $9.8 \times 10^{-4}$  Paになるまでスパッタリングチャンバー内の空気を排出した。次いで、第1表に示す条件8で成膜を行い、幾何学的厚さ540 nmの $\text{TiO}_2$ の薄膜( $\text{TiO}_2-6$ )の形成されたフロートガラス板を得た。

【0079】(比較例4)条件8の代わりに、条件9で成膜を行った以外は、実施例8と同様の方法により、厚さ520 nmの $\text{TiO}_2$ の薄膜( $\text{TiO}_2-7$ )の形成

されたフロートガラス板を得た。

#### 【0080】2. 成膜速度

触針式表面あらさ計を用いて、得られた薄膜の厚さを測定した。薄膜の厚さおよび成膜時間より、成膜速度を算出した。

#### 【0081】3. 光触媒活性(アルデヒド分解速度)

実施例1～7および比較例1～3で得られた薄膜の形成されたフロートガラス板から大きさ4.5 cm×5.0 cm×2 mmのサンプルを作製して用いた。サンプルを膜面を上にして容量3 Lのガラス製容器に入れ、室温にてアセトアルデヒド蒸気を約750 ppmとなるように供給した。次にガラス製容器の外側からサンプルの膜面に6 Wのブラックライト蛍光灯4本を用いて約10 cmの距離から紫外光を照射した。ガラス容器中のアセトアルデヒド濃度をガス検知管を用いて、経時的に測定した。アセトアルデヒド濃度の減少速度を算出し、アセトアルデヒド分解速度として、酸化チタン膜の有する光触媒活性の評価とした。アセトアルデヒド分解速度が大きいほど、光触媒活性が大きいことを示す。

#### 【0082】4. 光触媒活性(メチレンブルー脱色測定法)

実施例8および比較例4で得られた薄膜の形成されたフロートガラス板を用いた。クリーニングおよび親水性付与のため、薄膜表面に紫外線を1晩照射した。次いで、濃度0.003 mol/Lのメチレンブルー水溶液にサンプルを約1時間浸せきして色素を吸着させ、暗所で1晩乾燥して色素を定着させた。暗所で紫外線を照射し、1分後、メチレンブルーの吸収ピークである580 nmにおける可視光透過率を測定し、吸光度の初期値からの変化量( $\Delta \text{ABS}$ )を算出した。 $\Delta \text{ABS}$ が大きいほど、光触媒活性が大きいことを示す。

#### 【0083】5. 耐擦傷性

JIS R3221に規定されている摩耗輪CS-10 F荷重500 gでのテーパー試験(300回)を行い、テーパー試験前後のヘーズ値変化を測定した。

【0084】結果を第2表および第3表に示す。表中、Gはガラス板を示す。本発明により製造された薄膜を最外層に有する場合(実施例1～8)は、高い光触媒活性を示し、耐擦傷性に優れることが分かる。また、酸化性雰囲気構成するガスが不活性ガスを含有する場合(実施例8)は、成膜速度が0.023 nm/(min·W)と大きい値を示した。これに対して、雰囲気構成するガスがオゾンを含わない場合(比較例1～4)は、得られた薄膜は、ほとんど光触媒活性を示さない。

#### 【0085】

#### 【表2】



第 2 表

		サ ン プ ル 構 成 (カッコ内は薄膜の幾何学的厚さ[nm])	アセトアルデヒド分解速度 [ppm/h]	ヘーズ値変化 (耐擦傷性)
実 施 例	1	G/TiO <sub>2</sub> -1(200)	1 5 0	2
	2	G/TiO <sub>2</sub> -2(200)	1 6 0	2
	3	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -3(200)	1 6 5	2
	4	G/SiO <sub>2</sub> (50)/TiO <sub>2</sub> -1(200) 後加熱、空气中、600℃、1時間)	1 5 5	2
	5	G/TiN <sub>x</sub> (30)/TiO <sub>2</sub> -1(20)	1 5 3	2
	6	G/TiO <sub>2</sub> -5(50)/TiN <sub>x</sub> (10)/TiO <sub>2</sub> -5(10)/TiO <sub>2</sub> -1(200)	1 5 5	2
	7	G/TiO <sub>2</sub> -4(200)	1 0 0	2
比 較 例	1	G/TiO <sub>2</sub> -5(200)	3 0	2
	2	G/TiN <sub>x</sub> (30)	2 5	2
	3	G/TiO <sub>2</sub> -5(50)/TiN <sub>x</sub> (10)/TiO <sub>2</sub> -5(10)	2 5	2

【0086】

【表3】

第 3 表

	サ ン プ ル 構 成 (カッコ内は薄膜の幾何学的厚さ[nm])	ΔABS	ヘーズ値変化 (耐擦傷性)
実施例 8	G/TiO <sub>2</sub> -6(540)	0.35	2
比較例 4	G/TiO <sub>2</sub> -7(520)	0.18	2

【0087】

【発明の効果】本発明の第一の態様の薄膜の製造方法によれば、光触媒活性を示し、耐擦傷性に優れ、均一な膜厚を有するTiの酸化物を主成分とする薄膜（酸化チタン膜）を基体上に製造することができるうえ、製造に当たり基体を加熱する必要はなく、また、成膜速度は従来より速くすることができる。また、本発明の第二の態様の積層体は、光触媒活性を示し、耐擦傷性に優れ、基体として加熱することのできない材料や加熱の困難な大面積のものをを用いることができる。さらに、本発明の第三の態様のオゾン発生装置は、不純物が極めて少ないオゾンを安定的に一定量発生させることができる。さらに、本発明の第四の態様の薄膜の製造方法によれば、得られる薄膜の性状を安定したものにすることができ、かつ、反応性スパッタリング法の成膜速度を速くすることができる。本発明の第五の態様の薄膜の製造装置は、前記製造方法の実施に最適な装置である。本発明の第六の態様の薄膜の製造装置は、成膜速度をより向上させることができるので、前記製造方法の実施に最適な装置である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の薄膜の製造方法を実施するための装置の一態様を示す概念図である。

【図2】 本発明により得られた薄膜の一例の断面図で

ある。

【図3】 本発明の第六の態様の薄膜の製造装置の一例を示す図である。

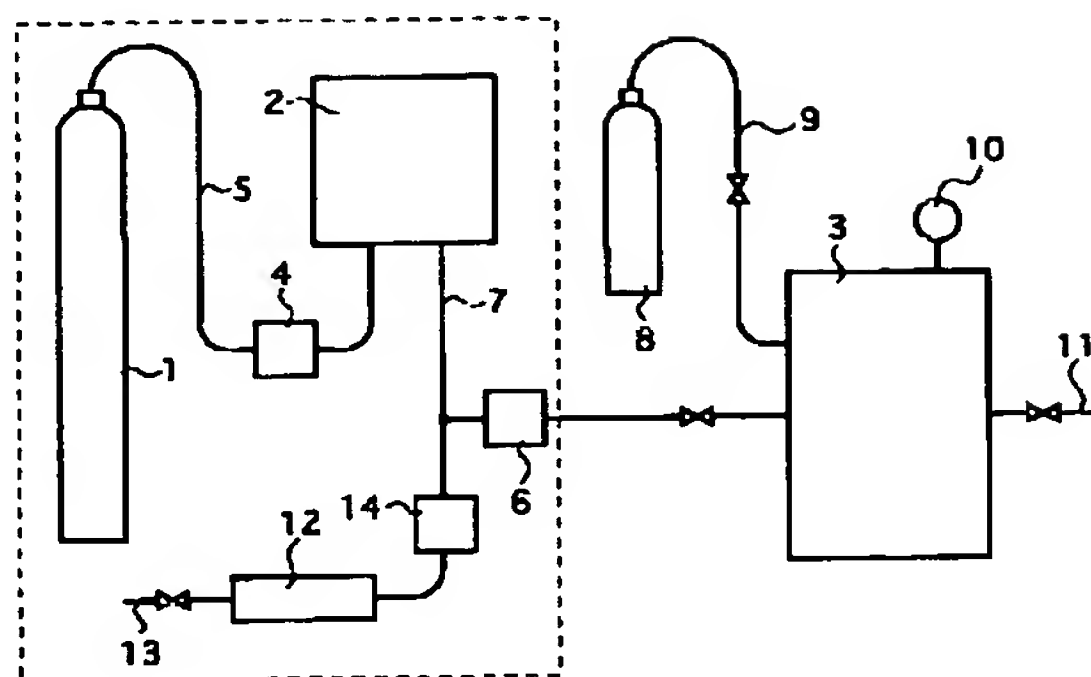
【符号の説明】

- 1 酸素および不活性ガスを含有する混合ガス（または酸素）を供給するガス供給器
- 2 石英二重管タイプオゾナイザー
- 3 スパッタリングチャンバー
- 4 第一の流量コントローラー
- 5 供給管
- 6 第二の流量コントローラー
- 7 排出管
- 8 不活性ガスを供給する不活性ガス供給器
- 9 供給管
- 10 真空モニター
- 11 排気管
- 12 オゾンキラー
- 13 排気管
- 14 オゾンメータ
- 21 光触媒活性を有するTiの酸化物を主成分とする薄膜
- 22 基体
- 31 スパッタリングチャンバー

32 直流マグネトロン放電用磁石  
33 金属ターゲット  
34 基体  
35 プラズマ  
36 基体移動方向

37 オゾン含有ガス導入口  
38 オゾン含有ガス放出ノズル  
39 不活性ガス導入口  
40 不活性ガス放出ノズル

【図1】

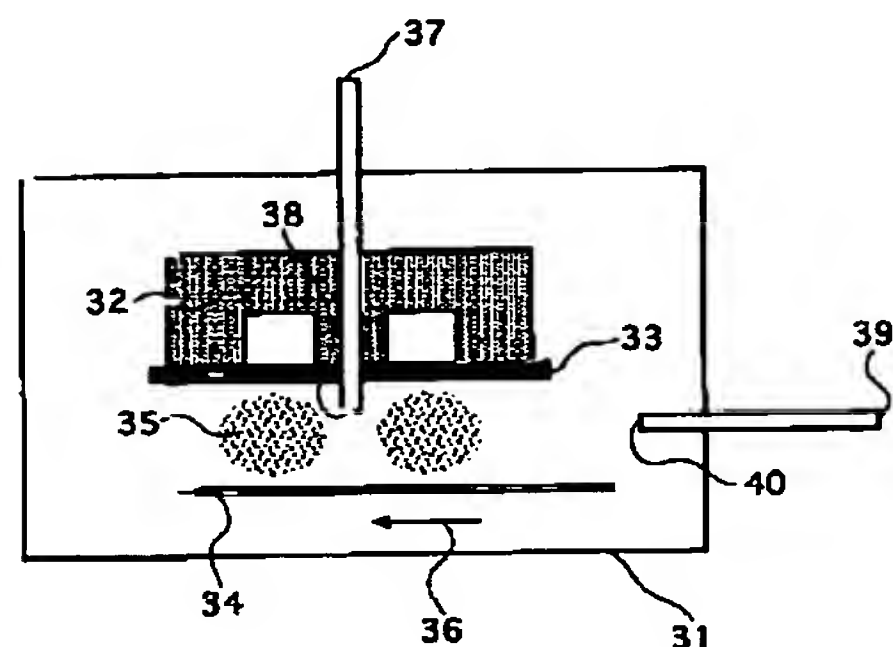


(A)

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7  
C 23 C 14/34

識別記号

F I  
C 23 C 14/34

(参考)

R

(72)発明者 長倉 正昭  
茨城県那珂郡東海村舟石川622番地12 ニ  
ュークリア・デベロップメント株式会社内  
(72)発明者 鈴木 すすむ  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

F ターム(参考) 4G042 CA01 CB01 CC03 CE04  
4G047 CA02 CC03 KE04  
4K029 AA09 BA46 BA48 BA60 BB02  
CA06 DA05 DC03 DC34 DC39  
EA01 EA03 EA04 FA04